

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Juli 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/063299 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/04,
C08G 18/62, 18/79

(DE). HASSE, Sandra [DE/DE]; Herrenstein 79 b, 48317
Drensteinfurt (DE). MAYENFELS, Peter [DE/DE]; Plu-
toweg 10, 48163 Münster (DE). SCHULZE-FINKEN-
BRINK, Guido [DE/DE]; Kortumweg 4, 48165 Münster
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012917

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. November 2003 (19.11.2003)

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratin-
gen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10300798.9 13. Januar 2003 (13.01.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,
48165 Münster (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MULTI-COMPONENT SYSTEM AND THE USE THEREOF FOR PRODUCING A TRIPLE CURE MIXTURE
WHICH CAN BE HARDENED THERMALLY AND BY MEANS OF ACTINIC RADIATION

(54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENSYSTEM UND SEINE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG EINER THER-
MISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBAREN TRIPLE-CURE-MISCHUNG

(57) Abstract: The invention relates to a multi-component system comprising (I) a constituent containing (A) an oligomer and/or a polymer containing allophanate groups and/or carbamate groups, (B) an oligomer and/or a polymer containing isocyanate-reactive functional groups, (C) a partially or fully alkylated aminoplast resin, and (D) a compound containing groups which can be activated by means of actinic radiation; and (II) a constituent containing (E) a polyisocyanate, with the proviso that the equivalence ratio of isocyanate groups in the constituent (II) in relation to isocyanate-reactive functional groups in the constituent (I) is 0.2:1 to 1:0.2 and the equivalence ratio of allophanate groups and/or carbamate groups in the oligomer and/or polymer (A) in relation to the N-methylol ether groups or the N-methylol and N-methylol ether groups in the aminoplast resin (C) is 0.2:1 to 1:0.2. The invention also relates to the use of said system for producing mixtures which can be hardened thermally and by means of actinic radiation.

(57) Zusammenfassung: Mehrkomponentensystem, umfassend (I) eine Komponente, enthaltend (A) ein Oligomer und/oder Po-
lymer, enthaltend Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen, (B) ein Oligomer und/oder Polymer, enthaltend isocyanatreaktive
funktionelle Gruppen, (C) ein partiell oder vollständig alkyliertes Aminoplastharz und (D) eine Verbindung, enthaltend mit aktinischer
Strahlung aktivierbare Gruppen; und (II) eine Komponente, enthaltend (E) ein Polyisocyanat, mit der Maßgabe, dass - das Äquivalent-
verhältnis von Isocyanatgruppen in der Komponente (II) zu isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Komponente (I) 0,2:1
bis 1:0,2 und - das Äquivalentverhältnis von Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen im Oligomer und/oder Polymer (A) zu
den N-Methylolethergruppen oder den N-Methylol- und N-Methylolethergruppen im Aminoplastharz (C) 0,2:1 bis 1:0,2 beträgt; und
seine Verwendung zur Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Mischungen.

A1

WO 2004/063299



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Mehrkomponentensystem und seine Verwendung zur Herstellung einer thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Triple-Cure-Mischung

5 Die Erfindung betrifft ein neues Mehrkomponentensystem, zumindest umfassend mindestens eine Komponente (I) und mindestens eine Komponente (II). Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Verwendung des neuen Mehrkomponentensystems zur Herstellung einer neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Triple-Cure-Mischung.

10 Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Triple-Cure-Mischung zur Herstellung von Formteilen und Folien sowie als Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtungsmasse zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.

15 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 915 113 A 1 sind thermisch härtbare Mischungen bekannt, die als Bindemittel mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Harz und mindestens ein carbamatgruppenhaltiges Harz und als Vernetzungsmittel mindestens ein Aminoplastharz und mindestens ein Polyisocyanat enthalten. Aus den Beispielen gehen jedoch nur Mischungen, die blockierte Polyisocyanate enthalten und demnach nicht aus Mehrkomponentensystemen hergestellt wurden, hervor. Der Anteil des Aminoplastharzes wird so begrenzt, dass das Aminoplastharz nur mit den Carbamatgruppen und nicht mit den Hydroxylgruppen reagiert. Die Hydroxylgruppen bleiben dadurch frei für die Reaktion mit den Polyisocyanaten. In dieser Weise werden zwei Vernetzungsmechanismen realisiert, die nacheinander und/oder nebeneinander ablaufen können. Dadurch kann das Problem des Wegfließens der applizierten Mischung während des Beginns der thermischen Vernetzung gelöst werden. Die bekannte thermisch härtbare Mischung kann aber nicht mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

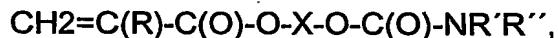
20

25

30

Aus dem europäischen Patent EP 0 675 141 B 1 sind thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Mischungen bekannt, die als Bindemittel ebenfalls mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Harz und mindestens ein carbamatgruppenhaltiges Harz enthalten. Als Vernetzungsmittel 5 können Aminoplastharze, Polyisocyanate, inklusive blockierte Polyisocyanate, Phenolharze, cycloaliphatische Epoxide, Glycidylepoxide, Carbodiimide, Polycarbodilmide und Gemische dieser Vernetzungsmittel verwendet werden. Aus den Beispielen geht nur die Verwendung von Aminoplastharz hervor. Die cycloaliphatische Epoxide enthaltenden 10 Mischungen können in der Gegenwart von Photoinitiatoren auf der Basis von Oniumsalzen durch UV-Strahlung vernetzt werden. Die Strahlenhärtung läuft nach einem kationischen Mechanismus ab. Darüber hinaus können die Mischungen noch N-Carbamat(meth)acrylate der allgemeinen Formel

15



worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R' ein Wasserstoffatom, R'' ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 20 Kohlenstoffatomen und X ein linearer, verzweigter, cyclischer, substituierter und unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, enthalten. Diese Verbindungen, die nur eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, können auch in Mischungen verwendet werden, die durch Elektronenstrahlung oder durch 25 UV-Strahlung nach einem radikalischen Mechanismus vernetzt werden können. Nähere Angaben werden hierzu jedoch nicht gemacht, und aus den Beispielen gehen lediglich thermisch härtbare Mischungen hervor.

Die bekannten thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung 30 härtbaren Mischungen können als Beschichtungsstoffe zur Herstellung von vergleichsweise chemikalienbeständigen, witterungsbeständigen und

etchbeständigen Beschichtungen verwendet werden. Die gestiegenen Anforderungen des Marktes verlangen aber eine weitere Verbesserung dieses Eigenschaftsprofils. Außerdem müssen der Verlauf, die Kratzfestigkeit, die Benetzung und Haftung, die 5 Schwitzwasserbeständigkeit und die Härte der Beschichtungen weiter verbessert werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein neues Mehrkomponentensystem bereitzustellen, das sich hervorragend zur 10 Herstellung einer neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Mischung eignet. Die neue, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Mischung soll sich insbesondere zur Herstellung von neuen Formteilen und Folien sowie als neuer Beschichtungsstoff, neuer Klebstoff und neue Dichtungsmasse zur Herstellung von Beschichtungen, 15 Klebschichten und Dichtungen eignen. Insbesondere die neuen Beschichtungen sollen in ihrer Chemikalienbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Etchbeständigkeit, Kratzfestigkeit, Härte, Benetzung, Haftung und Schwitzwasserbeständigkeit sowie in ihrem Verlauf weiter verbessert sein.

20 Demgemäß wurde das neue Mehrkomponentensystem, zumindest umfassend

(I) mindestens eine Komponente, enthaltend

25 (A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei Allophanatgruppen, Carbamatgruppen oder mindestens eine Carbamatgruppe und mindestens eine Allophanatgruppe,

(B) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen,

5 (C) mindestens ein partiell oder vollständig alkyliertes Aminoplastharz und

(D) mindestens eine Verbindung, enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen;

10 und

(II) eine Komponente, enthaltend

15 (E) mindestens ein Polyisocyanat,

mit der Maßgabe, dass

- das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen in der Komponente
20 (II) zu isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Komponente
(I) 0,2:1 bis 1:0,2 und

- das Äquivalentverhältnis von Allophanatgruppen und/oder
25 Carbamatgruppen im Oligomer und/oder Polymer (A) zu den N-Methylolethergruppen oder den N-Methylol- und N-Methylolethergruppen im Aminoplastharz (C) 0,2:1 bis 1:0,2

beträgt.

Im Folgenden wird das neue Mehrkomponentensystem als »erfindungsgemäßes Mehrkomponentensystem« bezeichnet.

Außerdem wurde die Verwendung des erfindungsgemäßigen Mehrkomponentensystems zur Herstellung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Mischung gefunden, die im Folgenden als »Triple-Cure-Mischung« bezeichnet wird.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

10 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, wie der vorliegenden Erfindung zugrunde lag mit Hilfe des erfindungsgemäßigen Mehrkomponentensystems und der Triple-Cure-Mischung gelöst werden konnte.

15 Insbesondere war es überraschend, dass sich das erfindungsgemäßige Mehrkomponentensystem in seiner stofflichen Zusammensetzung außerordentlich breit variieren ließ, sodass Triple-Cure-Mischungen resultierten, die gezielt an den jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden konnten und daher besonders vorteilhafte anwendungstechnische 20 Eigenschaften aufwiesen.

Überraschenderweise wiesen die Triple-Cure-Mischungen eine vorteilhaft 25 lange Verarbeitungszeit oder Topfzeit auf, wobei sie aber nach der Applikation sehr rasch ausgehärtet werden konnten.

Außerdem war es überraschend, dass die Triple-Cure-Mischungen hervorragend für die Herstellung von neuen Formteilen und Folien als 30 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen hervorragend für

die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen geeignet waren.

5 Vor allem lieferten die Triple-Cure-Mischungen Beschichtungen, die in ihrer Chemikalienbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Schwitzwasserbeständigkeit, Etchbeständigkeit, Kratzfestigkeit, Härte, Benetzung und Haftung sowie in ihrem Verlauf den Beschichtungen des Standes der Technik überlegen waren.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahe Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung oder Neutronenstrahlung, insbesondere 15 Elektronenstrahlung, zu verstehen.

20 Außerdem werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

25 Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfasst zumindest mindestens eine, insbesondere eine, Komponente (I) und mindestens eine, insbesondere eine Komponente (II). Somit handelt es sich bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen 30 Mehrkomponentensystems um ein Zweikomponentensystem.

Die Komponenten (I) und (II) werden bis zur Verwendung des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems, insbesondere zur Herstellung der Triple-Cure-Mischungen, getrennt voneinander gelagert, um eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern.

5

Die Komponente (I) enthält mindestens ein, insbesondere ein, Oligomer und/oder Polymer (A), das im statistischen Mittel mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei und insbesondere mindestens vier Allophanatgruppen oder Carbamatgruppen oder mindestens eine 10 Carbamatgruppe und mindestens eine Allophanatgruppe, vorzugsweise mindestens zwei Carbamatgruppen und mindestens zwei Allophanatgruppe, enthält.

10

Darüber hinaus können das Oligomer und das Polymer (A) auch 15 isocyanatreaktive funktionelle Gruppen enthalten. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen. Vorzugsweise beträgt die ihre Menge bis zu 30 Äquivalent%, insbesondere bis zu 10 Äquivalent%, bezogen auf die im 20 Oligomer und/oder Polymer (A) vorhandenen Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen und isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen.

20

Das Oligomer und Polymer (A) können den unterschiedlichsten Oligomer- 25 und Polymerklassen entstammen. Beispiele geeigneter Oligomer- und Polymerklassen sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute Polyadditionsharze, Polykondensationsharze und (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme 30 Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464,

»Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder
5 Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind
10 (Meth)Acrylat(co)polymerisate und Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylat(co)polymerisate.

Allophanatgruppen enthaltende Oligomere und Polymere (A), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen, sind aus der
15 deutschen Patentanmeldung DE 198 39 453 A1, Seite 2, Zeile 65, bis Seite 6, Zeile 34, und Seite 7, Zeilen 25 bis 53, bekannt.

Carbamatgruppen enthaltenden Oligomere und Polymere (A), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen, und Verfahren zu
20 ihrer Herstellung sind aus den Patentanmeldungen

- EP 0 594 068 A1, Seite 2, Zeile 45, bis Seite 4, Zeile 27, Seite 5, Zeile 36 bis 57, und Seite 7, Zeilen 1 bis 22,
- 25 - EP 0 594 142 A1, Seite 3, Zeile 1, bis Seite 4, Zeile 37, Seite 5, Zeile 49, bis Seite 6, Zeile 12, und Seite 7, Zeilen 5 bis 26,
- EP 0 675 141 B1, Seite 2, Zeile 44, bis Seite 5, Zeile 15, Seite 8, Zeile 5, bis Seite 10, Zeile 41, und

- WO 94/10211, Seite 4, Zeile 18, bis Seite 8, Zeile 8, Seite 12, Zeile 30, bis Seite 14, Zeile 36, Seite 15, Zeile 35, bis Seite 17, Zeile 32, und Seite 18, Zeile 16, bis Seite 19, Zeile 30,

5

bekannt oder werden in der deutschen Patentanmeldung

- DE 199 46 048 A1

10 beschrieben.

Die Komponente (I) enthält des Weiteren mindestens ein, insbesondere ein, Oligomer und/oder Polymer (B), enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei und insbesondere mindestens vier der vorstehend beschriebenen isocyanatreaktiven 15 funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

Das Oligomer und das Polymer (B) können den vorstehend beschriebenen Polymerklassen entstammen. Vorzugsweise handelt es sich bei dem 20 Oligomer und dem Polymer (B) um (Meth)Acrylat(co)polymerisate, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (b) für die Herstellung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) sind

25

(b1) Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl- oder Aminogruppe pro Molekül tragen, wie

30

- Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure,

die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, 5 Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder 10 Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. 15 epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;

20

- olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
- Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;

25

- Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle

des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;

5

- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat; und/oder

10

- Acryloxsilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppehaltiger Monomere (a1).

15

(b2): Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie

20

- Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;

25

- olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;

- Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester,
Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder
Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder

- 5 - Vinylbenzoësäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere) oder
Vinylbenzsolsulfonsäure (alle Isomere).

- 10 (b3) Monomere, die im wesentlichen oder völlig frei von reaktiven
funktionellen Gruppen sind, wie:

Monomere (b31):

Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethoxytriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (31) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A 1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-,

5 Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-,
Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol-
oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat;
Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -
10 tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Rahmen der vorliegenden
Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an
höherfunktionellen Monomeren (b31) solche Mengen zu verstehen,
welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate
führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten
Mikrogelteilchen vorliegen.

Monomere (b32):

15 Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren
mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten
Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von
Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in
Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine
können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen,
wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie ge-
radkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten.
20 Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit
Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus
Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an
einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische
Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimmer, Propylentetramer und
Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte
Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die
Säure mit Acetylen reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden -
wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten
25 aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am
30

alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt. Vinylester dieser Art werden unter der Marke VeoVa® vertrieben (vgl. auch Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598).

5

Monomere (b33):

Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel I:



10

15

20

25

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-

Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; und/oder Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioreste. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (b33) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, dass auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

Monomere (b34):

Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol.

Monomere (b35):

Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

Monomere (b36):

Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder
Vinylidendihalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid,
Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-
N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-
5 Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether,
Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder
Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat,
Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester
der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

10

Monomere (b37):

Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie
Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -
propionat oder -butyrat.

15

Monomere (b38):

Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres
Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5
ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen;
20 insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres
Molekulargewicht Mn von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt
2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel
0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte
Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE
25 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den
Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der
US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1
oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf
Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

30

Monomere (b39):

Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.

5 und/oder

(b4) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

10

Höherfunktionelle Monomere (b) der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymersate (B) führen, es sei denn, man will gezielt vernetzte polymere Mikroteilchen herstellen.

15

Die (Meth)Acrylatcopolymersate (B) weisen je nach Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs eine Glasübergangstemperatur von - 50 °C bis + 110, vorzugsweise - 30 bis + 20, bevorzugt - 15 bis + 70, besonders bevorzugt - 15 bis + 50, ganz besonders bevorzugt - 15 bis + 40 und insbesondere - 15 bis + 30 °C auf. Ihre Säurezahl richtet sich vor allem danach, ob sie in wässrigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen eingesetzt werden sollen; vorzugsweise liegt die Säurezahl bei 5 bis 100 mg KOH/g. Ebenso kann ihr Gehalt an isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, breit variieren; vorzugsweise liegt ihre Hydroxylzahl bei 20 bis 300, bevorzugt 30 bis 250, besonders bevorzugt 40 bis 200, ganz besonders bevorzugt 60 bis 190 insbesondere 80 bis 180 mg KOH/g. Besondere Vorteile resultieren aus der Verwendung der Monomeren (b2)

20

25

30

2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl- und 4-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat.

Beispiele geeigneter Herstellverfahren für (Meth)Acrylatcopolymere (B) werden in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 767 185 A 1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B 1 oder DE 27 49 576 B 1 und den amerikanischen Patentschriften US 4,091,048 A 1, US 3,781,379 A 1, US 5,480,493 A 1, US 5,475,073 A 1 oder US 5,534,598 A 1 oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschriften und den Patentanmeldungen DE 1 071 241 B 1, EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

Die vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymere (B) können bekanntermaßen der Herstellung der Oligomeren und Polymeren (A) dienen.

Außer den obligatorischen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen können das Oligomer und das Polymer (B) Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen untergeordneten Mengen enthalten. Diese Gruppen liegen dann in einer untergeordnete Menge vor, wenn die Vernetzungseigenschaften des Oligomers und des Polymers (B) in erster Linie von den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen bestimmt werden. Vorzugsweise beträgt die untergeordnete Menge bis zu 30 Äquivalent%, insbesondere bis zu 10 Äquivalent%, bezogen auf die im Oligomer

und/oder Polymer (B) vorhandenen Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen und isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen.

Ansonsten können die Oligomeren und Polymeren (A) und/oder (B) 5 geringe Mengen der nachstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen sowie von üblichen und bekannten, thermisch aktivierbaren, reaktiven funktionellen Gruppen, die keine isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, Carbamatgruppen und Allophanatgruppen sind, enthalten. Wesentlich ist, dass diese Gruppen die 10 Vernetzungsreaktionen in den Triple-Cure-Mischungen nicht inhibieren oder vorzeitig initiieren. Vorzugsweise betragen die geringen Mengen bis zu 10 Äquivalent%, bezogen auf die in den Oligomeren und Polymeren (A) und/oder (B) vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen.

15 Darüber hinaus können die Oligomeren und Polymeren (A) und/oder (B) übliche und bekannte, (potenziell) kationische oder anionische, dispergierende funktionelle Gruppen enthalten, wenn die betreffenden Triple-Cure-Mischungen in Wasser oder wässrigen Medien dispergierbar sein sollen(vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme 20 Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Wasserdispergierbare Bindemittel«, Seite 619, und »Wasserlösliche Bindemittel«, Seite 626 und 625).

Vorzugsweise enthalten die Oligomeren und Polymeren (A) lediglich 25 Carbamatgruppen oder Carbamatgruppen und Hydroxylgruppen.

Vorzugsweise enthalten die Oligomeren und Polymeren (B) lediglich Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls geringe Mengen an Carboxylgruppen.

30 Die Komponenten (I) enthält außerdem mindestens ein, insbesondere ein, partiell oder vollständig, insbesondere vollständig, alkyliertes

Aminoplastharz (C). Vorzugsweise ist das Aminoplastharz (C) mit Methylgruppen und/oder n-Butylgruppen alkyliert.

Beispiele gut geeigneter Aminoplastharze (C) sind Melaminharze, 5 Guanaminharze oder Harnstoffharze. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan 10 Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder 15 Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US 4 710 542 A 1 und EP 0 245 700 B 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, 20 beschrieben.

Nicht zuletzt enthält die Komponenten (I) mindestens eine, insbesondere eine, Verbindung (D), enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei, 25 vorzugsweise mindestens drei, bevorzugt mindestens vier und mindestens fünf mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen.

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung.

Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen oder Kohlenstoff- Kohlenstoff-Dreifachbindungen. Von diesen werden die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und -Dreifachbindungen, insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen"), bevorzugt angewandt.

10 Gut geeignete Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen 15 oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor.

Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz 20 besonders bevorzugt verwendet.

Die Verbindung (D) kann niedermolekular, oligomer oder polymer sein.

Beispiele geeigneter niedermolekularer, oligomerer und/oder polymerer 25 Verbindung (D) im Detail in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktivverdünner« Seiten 491 und 492, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1, Spalte 6, Zeile 63, bis Spalte 8, Zeile 65, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 11, Zeilen 31 bis 33, in der 30 deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 35, oder dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 1, Seite 4, Zeile 36, bis

Seite 5, Zeile 56, beschrieben. Vorzugsweise werden Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat und/oder aliphatische Urethanacrylate mit sechs Acrylatgruppen im Molekül eingesetzt.

5 Die Komponente (II) des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems enthält mindestens ein Polyisocyanat (E) oder sie besteht hieraus. Vorzugsweise enthält sie mindestens zwei, insbesondere zwei, Polyisocyanate (E) oder sie besteht hieraus.

10 Als Polyisocyanate (E) kommen grundsätzlich alle der üblichen und bekannten, auf dem Lackgebiet verwendeten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanate und Polyisocyanataddukte in Betracht, welche auch als 15 Lackpolyisocyanate bezeichnet werden.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (E) sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, flüssiges Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, das durch Phosgenierung von 30 Isomerengemischen des Bis(4-aminocyclohexyl)methans oder durch

fraktionierte Kristallisation von handelsüblichem Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan gemäß den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 erhältlich ist; Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 A und WO 97/49747 A beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, m-Tetramethylxylylendiisocyanat (= 1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol oder Toluylendiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (E) auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate (E) sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an mindestens einem der vorstehend beschriebenen Diisocyanate hergestellt worden sind, und/oder Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate. Bevorzugt werden (E) verwendet, die im statistischen Mittel 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas aufweisen. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren sind beispielsweise aus dem Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0

303 150 A1; EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

5 Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate (E), wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A1 beschrieben werden, oder die an ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder Blockierung desaktivierten Polyisocyanatspartikel gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP 0 922 720 A1, EP 1 013 690 A1 und EP 1 029
10 879 A1 in Betracht.

Die Polyisocyanate (E) können mit üblichen und bekannten Blockierungsmitteln partiell blockiert sein. Die blockierten Isocyanatgruppen sollen allerdings nur in untergeordneten Mengen, vorzugsweise nur bis zu 50 Äquivalent%, bezogen auf die im Polyisocyanat (E) vorliegenden Isocyanatgruppen, vorhanden sein. Außerdem können die Polyisocyanate (E) mindestens eine der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 0 982 800 A 1). Wesentlich ist, dass noch genügend freie Isocyanatgruppen für die Vernetzung über die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Komponenten (I) vorhanden sind.

25 Für das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem ist es wesentlich, dass

- das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen in der Komponente (II) zu isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Komponente (I) 0,2:1 bis 1:0,2, vorzugsweise 0,25:1 bis 1:0,25 und insbesondere
30 0,3:1 bis 1:0,3 und

5 - das Äquivalentverhältnis von Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen im Oligomer und/oder Polymer (A) sowie gegebenenfalls im Oligomer und/oder Polymer (B) zu den N-Methylolethergruppen oder den N-Methylol- und N-Methylolethergruppen im Aminoplastharz (C) 0,2:1 bis 1:0,2, vorzugsweise 0,25:1 und insbesondere 0,3: 1 bis 1:0,3

10 beträgt.

15

Für das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem ist es von Vorteil, wenn das Äquivalentverhältnis von

20

- Isocyanatgruppen + N-Methylolethergruppen oder N-Methylol- und N-Methylolethergruppen (Vernetzungsmittelgruppen) zu

- isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen + Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen (Bindemittelgruppen)

25

bei 0,2:1 bis 1:0,2, vorzugsweise 0,25:1 bis 1:0,25 liegt.

25

Demnach wird die Zusammensetzung der Komponente (I) und der Komponente (II) sowie das Mengenverhältnis von Komponente (I) zu Komponente (II) so gewählt, dass sich die gewünschten Äquivalentverhältnisse einstellen. Mengenmäßig kann daher der Gehalt der Bestandteile in den Komponenten (I) und (II) sowie deren Mengenverhältnis breit variieren.

30 Vorzugsweise enthält die Komponente (I)

- 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 28 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% (A),
- 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 28 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% 5 (B),
- 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 7 Gew.-% (C)
- 20 bis 70, bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-% 10 (D),

jeweils bezogen auf den Festkörper der Komponente (I).

15 Vorzugsweise enthält die Komponente (II), bezogen auf den Festkörper, 50 bis 100, insbesondere 60 bis 100 Gew.-% Polyisocyanats (E).

Der »Festkörper« einer Komponente (I) oder (II) oder einer Triple-Cure-Mischung wird von allen nichtflüchtigen Bestandteilen gebildet, die nach 20 der Aushärtung den Festkörper eines Formteils, einer Folie, einer Beschichtung, einer Klebschicht oder einer Dichtung aufbauen.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem kann mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (F) üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten.

25 Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (F) sind organische und anorganische, farbige und unbunte, optisch effektgebende, elektrisch leitfähige, magnetisch abschirmende und fluoreszierende Pigmente, transparente und opake, organische und anorganische Füllstoffe, Nanopartikel, von den 30 Bindemitteln (A) und (B) verschiedene, oligomere und polymere Bindemittel, von den Vernetzungsmitteln (C) und (B) verschiedene

Vernetzungsmittel, niedrigsiedende und/oder hochsiedende ("lange") organische Lösemittel, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Photoinitiatoren, thermolabile radikalische Initiatoren, Vernetzungskatalysatoren, Entlüftungsmittel, Slipadditive, 5 Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, Filmbilbehilfsmittel, sag control agents (SCA), rheologiesteuernde Additive, Flammenschutzmittel und Mattierungsmittel.

10 Bis auf die organische Lösemittel sind die Zusatzstoffe (F) vorzugsweise nur in der Komponente (I) enthalten.

Die Herstellung der Komponenten (I) und (II) erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Kneter, 15 Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung der Komponente (I) und 20 gegebenenfalls einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Komponente (II) zu verhindern.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem die der Herstellung von Triple-Cure-Mischungen. Dabei werden mindestens eine Komponente (I) 25 und mindestens eine Komponente (II) miteinander vermischt, wonach man die resultierende Mischung homogenisiert. Es können die vorstehend beschriebenen Mischaggregate und Verfahren angewandt werden. Auch hier empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der Triple-Cure-Mischungen zu 30 verhindern.

Die Triple-Cure-Mischungen dienen der Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärteten Massen, insbesondere von Formteilen und Folien, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile und Folien werden die Triple-Cure-Mischungen auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert. Vorzugsweise werden für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folien und Formteile übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder
10 Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

15 Werden die Triple-Cure-Mischungen als Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet, werden permanente Substrate eingesetzt, wie Fortbewegungsmittel, inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich
20 und Teile hiervon, Türen, Fenster und Möbel sowie im Rahmen der industriellen Lackierung Substrate wie Glashohlkörper, Coils, Container, Emballagen, industrielle Kleinteile, wie Muttern, Schrauben oder Radkappen, optische Bauteile, elektrotechnische Bauteile, wie Wickelgüter, inklusive Spulen und Statoren und Rotoren für
25 Elektromotoren, mechanische Bauteile und Bauteile für weiße Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren. Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate dienen.

30 Methodisch weist die Applikation der Triple-Cure-Mischungen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten

Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der Triple-Cure-Mischungen zu vermeiden.

5

Vorzugsweise werden die applizierten Triple-Cure-Mischungen mit UV-Strahlung gehärtet. Bevorzugt wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 2.000 und besonders bevorzugt 500 bis 1.800 mJcm^{-2} eingesetzt, wobei der

10

Bereich $< 1.700 \text{ mJcm}^{-2}$ ganz besonders bevorzugt ist.

Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt. Vorzugsweise wird die Strahlendosis mit einem Dosimeter Light Bug ® IL 390 C der Firma International Light gemessen.

20

Als Strahlenquellen für die UV-Strahlung können alle üblichen und bekannten UV-Lampen verwendet werden. Es kommen auch Blitzlampen in Betracht. Vorzugsweise werden als UV-Lampen Quecksilberdampflampen, bevorzugt Quecksilbernieder-, -mittel- und -hochdruckdampflampen, insbesondere

25

Quecksilbermitteldruckdampflampen, verwendet. Besonders bevorzugt werden unmodifizierte Quecksilberdampflampen plus geeignete Filter oder modifizierte, insbesondere dotierte, Quecksilberdampflampen verwendet.

30

Bevorzugt werden galliumdotierte und/oder eisendotierte, insbesondere eisendotierte, Quecksilberdampflampen verwendet, wie sie beispielsweise in R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and

Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter Klamann, »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, beschrieben werden.

5

Beispiele geeigneter Blitzlampen sind Blitzlampen der Firma VISIT.

Der Abstand der UV-Lampen von den applizierten erfindungsgemäßen Massen kann überraschend breit variieren und daher sehr gut auf die Erfordernisse des Einzelfalls eingestellt werden. Vorzugsweise liegt der Abstand bei 2 bis 200, bevorzugt 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 cm. Deren Anordnung kann außerdem den Gegebenheiten des Substrats und der Verfahrensparameter angepasst werden. Bei kompliziert geformten Substraten, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

Die Bestrahlung kann unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre durchgeführt. „Sauerstoffabgereichert“ bedeutet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Die Atmosphäre kann im Grunde auch sauerstofffrei sein, d. h., es handelt sich um ein Inertgas. Wegen der fehlenden inhibierenden Wirkung von Sauerstoff kann dies aber eine starke Beschleunigung der Strahlenhärtung bewirken, wodurch Inhomogenitäten und Spannungen in den erfindungsgemäßen gehärteten Massen entstehen können. Es ist daher von Vorteil, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht auf Null Vol.-% abzusenken.

Die thermische Härtung kann beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftöfen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

10

Sowohl die thermische Härtung als auch die Härtung mit aktinischer Strahlung können stufenweise durchgeführt werden. Dabei können sie hintereinander (sequenziell) oder gleichzeitig erfolgen. Erfindungsgemäß ist die sequenzielle Härtung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt verwendet. Es ist dabei von besonderem Vorteil, die thermische Härtung nach der Härtung mit aktinischer Strahlung durchzuführen.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen eignen sich hervorragend für das Beschichten, Imprägnieren, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, sowie Teilen hiervon, von Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon, von Möbeln, von Türen, von Fenstern sowie im Rahmen der industrielle Lackierung von Glashohlkörpern, Coils, Container und Emballagen, von mechanischen, optischen und elektrischen Bauteilen und von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

30 Vor allem aber werden die Triple-Cure-Mischungen als Beschichtungsstoffe, vorzugsweise Füller, Grundierungen, Basislacke,

Decklacke oder Klarlacke, bevorzugt als Decklacke oder Klarlacke, insbesondere als Klarlacke zur Herstellung farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender oder fluoreszierender Mehrschichtlackierungen, speziell farb- und/oder effektgebender 5 Mehrschichtlackierungen, eingesetzt. Für die Herstellung der Mehrschichtlackierungen können übliche und bekannte Nass-in-nass-Verfahren und Lackaufbauten angewandt werden.

Bei den resultierenden erfindungsgemäßen Klarlackierungen handelt es 10 sich um die äußersten Schichten der Mehrschichtlackierungen, die wesentlich den optischen Gesamteindruck (Appearance) bestimmen und die farb- und/oder effektgebenden Schichten vor mechanischer und chemischer Schädigung und Schädigung durch Strahlung schützen. Deswegen machen sich auch Defizite in der Härte, Kratzfestigkeit, 15 Chemikalienbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Etchbeständigkeit, Benetzung, Haftung, Schwitzwasserbeständigkeit und der Stabilität gegenüber Vergilbung sowie im Verlauf bei der Klarlackierung besonders stark bemerkbar. So aber weisen die erfindungsgemäßen Klarlackierungen nur eine geringe Vergilbung auf. Sie sind hoch kratzfest, 20 chemikalienbeständig, witterungsbeständig, etchbeständig, haftfest, schwitzwasserbeständig, hart und haftfest und zeigen nach dem Zerkratzen nur sehr geringe Glanzverluste. Nicht zuletzt haben sie einen besonders guten Verlauf.

25 Die erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt oder verpackt sind, weisen daher hervorragende Dauergebrauchseigenschaften und 30 eine besonders lange Gebrauchsduauer auf.

Beispiele**Herstellbeispiel 1****5 Die Herstellung eines Carbamatgruppen enthaltenden
Methacrylatcopolymers (A)**

In einem Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, einer Ölheizung, zwei Tropftrichtern, einem Stickstoffeinleitungsrohr, einem Thermometer und 10 einem Rückflußkühler, wurden 326,1 Gewichtsteile Gewichtsteile Methylcarbamat, 489,8 Gewichtsteile Xylol und 482,6 Gewichtsteile Cardura ® E 10 (Glycidylester der Versatic ®-Säure der Firma Shell) vorgelegt und unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden eine Monomermischung aus 434,6 Gewichtsteilen 15 Hydroxymethylmethacrylat, 119 Gewichtsteilen Styrol und 163,6 Gewichtsteilen Methacrylsäure innerhalb von drei Stunden und eine Initiatorlösung aus 72 Gewichtsteilen Vazo ® 67 (2,2'-Azobis[2-methylbutanonitril] der Firma Du Pont) und 181,9 Gewichtsteile Xylol während drei Stunden gleichmäßig zur Vorlage hinzudosiert. Mit den 20 beiden Zuläufen wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung der Zuläufe wurde die Reaktionsmischung während 30 Minuten auf 115 °C gekühlt. Anschließend wurde eine Initiatorlösung aus 12,1 Gewichtsteilen 2,2'-Azobis[2-methylbutanonitril] und 36,9 Gewichtsteile Xylol während einer Stunde zur Reaktionsmischung dosiert, wonach man die 25 Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei 115 °C hielt. Nach Zugabe von 2,8 Gewichtsteilen Fascat ® 4100 (Monobutylzinnoxid der Firma Atochem) in 31,3 Gewichtsteilen Cyclohexan wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 140 °C erwärmt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Hydroxylzahl bei 77 mg KOH/g 30 Festkörper lag. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C gekühlt und mit 25 Gewichtsteilen Methylisobutylketon und 125

Gewichtsteilen Xylool verdünnt. Unumgesetztes Methylcarbamat und das Cyclohexan wurden unter Vakuum bei 130 °C abdestilliert, bis der Methylcarbamatgehalt < 2 Gew.-% betrug. Nach dem Abkühlen auf 80 °C wurde die Reaktionsmischung mit 125 Gewichtsteilen Methoxypropanol 5 verdünnt. Die resultierende Lösung des Carbamatgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymers (A) wies einen Festkörpergehalt von 70 Gew.-% (60 Minuten Umluftofen/130 °C), eine Säurezahl von 1 bis 4 mg KOH/g Festkörper und einer Farbzahl von 4 bis 5 (Gardner) auf.

10 **Herstellbeispiel 2**

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymers (B)

In einem geeigneten Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, zwei 15 Tropftrichtern für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler, wurde 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C erhitzt. Hiernach wurden eine Monomermischung aus 20 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 212 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21 Gewichtsteile Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels und 113 Gewichtsteilen tert.- 25 Butylperethylhexanoat innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in die Vorlage zudosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die resultierende Reaktionsmischung während weiterer zwei Stunden auf 140 °C unter Röhren erhitzt und anschließend 30 abgekühlt. Die resultierende Lösung des Methacrylatcopolymers (A)

wurde mit einem Gemisch aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt.

Die resultierende Lösung wies einen Festkörpergehalt von 65 Gew.-%, 5 bestimmt in einem Umluftofen (eine Stunde/130 °C), eine Säurezahl von 15 mg KOH/g Festkörper, eine OH-Zahl von 175 mg KOH/g Festkörper und eine Glasübergangstemperatur von -21 °C auf.

Herstellbeispiel 3

10

Die Herstellung einer Komponente (II)

In einem geeigneten Edelstahlreaktor wurden 26,5 Gewichtsteile Desmodur ® Z4470 (Isophorondiisocyanat der Firma BAYER Aktiengesellschaft) und 61,8 Gewichtsteile Basonat ® HI 190 B/S (Isocyanurat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat der Firma BASF-Aktiengesellschaft) mit 5,85 Gewichtsteile Solventnaphtha ® und 5,85 Gewichtsteile Butylacetat eingewogen und vermischt.

20

Beispiel 1

Die Herstellung einer Triple-Cure-Mischung

Die Triple-Cure-Mischung wurde durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen der Komponente (I) und von 26 Gewichtsteilen der Komponente (II) gem. Herstellbeispiel 3 und Homogenisieren der resultierende Mischung hergestellt.

Die Komponente (I) wurde durch Vermischen der folgenden Bestandteile:

30

- 19,90 Gewichtsteile der Methacrylatcopolymersatlösung (A),

- 21,00 Gewichtsteile der Lösung des Methacrylatcopolymersats (B),
- 3,8 Gewichtsteile Resimene ® BM-9539 (handelsübliches methyl-
5 und butylverethertes Melaminharz der Firma Monsanto) als Aminoplastharz (C),
- 1,3 Gewichtsteile Nacure ® 5528 (handelsüblicher Katalysator, mit Aminen blockiertes Sulfonsäurederivat der Firma King),
10
- 0,3 Gewichtsteile Byk ® 358 (Solvent Naphtha-haltiges Additiv, 30prozentige Lösung eines handelsüblichen Netzmittels der Firma Byk Chemie),
- 15 1,15 Gewichtsteile Tinuvin ® 400 (Triazin-haltiges Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemicals)
- 1,00 Gewichtsteile Tinuvin ® 292 (HALS-Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemicals),
20
- 20,05 Gewichtsteile Butylacetat,
- 30 Gewichtsteile Sartomer ® 399 (Dipentaerythritpentaacrylat),
- 25 1,00 Gewichtsteile Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator),
- 0,50 Gewichtsteile Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator, Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid der Firma BASF Aktiengesellschaft).
30

und Homogenisieren der resultierende Mischung mit einem Dissolver hergestellt.

5 Die Triple-Cure-Mischung wies eine vorteilhaft lange Verarbeitungszeit oder Topfzeit auf und ließ sich problemlos applizieren.

Beispiel 2

Die Herstellung einer farbgebenden Mehrschichtlackierung

10

Die Triple-Cure-Mischung gemäß Beispiel 1 wurde als Klarlack zur Herstellung einer farbgebenden Mehrschichtlackierung verwendet.

15 Zur Herstellung der Mehrschichtlackierung wurden Prüftafeln aus Stahl, die mit einer Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet waren, mit einem Wasserfüller beschichtet. Die resultierende Wasserfüllerschicht wurde während 20 Minuten bei 160°C eingearbeitet, so dass eine Füllerlackierung mit einer Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Die Füllerlackierung wurde anschließend mit 20 einem schwarzen Wasserbasislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet, sodass nach der Härtung einer Basislackierung mit einer Trockenschichtdicke von 12 bis 15 µm resultierte. Die resultierenden Wasserbasislackschichten wurden während 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Die Wasserbasislackschichten wurden mit dem Klarlack 25 beschichtet, sodass nach der Härtung eine Klarlackierung einer Trockenschichtdicke von 40 ± 10 µm resultierte. Die Härtung der Wasserbasislackschichten und der Klarlackschichten erfolgte zunächst thermisch während 5 Minuten bei Raumtemperatur und dann während 10 Minuten bei 80 °C, anschließend durch Bestrahlung mit UV-Strahlung aus 30 einem Abstand von 20 cm in einer IST UV-Band anlage mit 3,3 m/s mit

einer Leistung von 1500 - 1600 mJ/cm² und abschließend thermisch während 20 Minuten bei 140 °C.

5 Für die Prüfung des Verlaufs wurde der Klarlack elektrostatisch vertikal und horizontal auf die Prüftafeln appliziert. Verwendet wurde eine Eco-Bell-Glocke mit Direktaufladung. Der Verlauf wurde visuell als besonders gut beurteilt.

10 Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit bzw. des Glanzes wurden die beschichteten Prüftafeln mittels des Sandtests nach DIN 67530 nach einem Tag der Alterung überprüft. Der Anfangsglanz betrug 88,8, der Restglanz nach der Beendigung des Tests 76,8. Die Glanzdifferenz betrug somit 12,0, was die sehr hohe Kratzfestigkeit der Beschichtung zeigte.

15 Die Benetzung und Haftung des Klarlacks wurde mittels der Gitterschnittprüfung gemäß DIN ISO 2409:1994-10 überprüft. Die behandelten Prüftafeln zeigten Gitterschnitt-Kennwerte von GT 0 oder GT 1, was die sehr gute Benetzung und Zwischenschichthaftung untermauerte.

20 Zur Bewertung der Schwitzwasserbeständigkeit des Klarlacks wurden die Prüftafeln einem Schwitzwasser-Konstantklima Test (SKK-Test) nach DIN 50017 und 53209 nach drei Tagen Alterung unterzogen. Die Mehrschichtlackierungen zeigten keine Vermattung und kein Anquellen.

25 Es wurden Bläschenbildungs-Kennwerte von m 2/g 1 erhalten. Die behandelten Prüftafeln zeigten nach 3 Stunden im SKK-Test immer noch Gitterschnitt-Kennwerte von GT 0 oder GT 1.

30 Ferner wurden die Microeindringhärten mit einem Fischerscope H100V bei einer Auflagekraft von 25,6 mN bestimmt. Man erhielt eine Universalhärte

von 182,9 N/mm² bei einer Standardabweichung von 3,2 und einer mittleren Eindringtiefe von 2,3 µm.

Bei dem in der Fachwelt bekannten Gradientenofen-Chemikalentest
5 zeigte die Mehrschichtlackierung nach 24 Stunden Exposition gegenüber
Baumharz, NaOH, Pankreatin und Schwefelsäure erst oberhalb von 75
°C, bei 43 °C, bei 60 °C und bei 50 °C eine Beschädigung.

Patentansprüche

1. Mehrkomponentensystem, zumindest umfassend

5

(I) mindestens eine Komponente, enthaltend

10

(A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei Allophanatgruppen, Carbamatgruppen oder mindestens eine Carbamatgruppe und mindestens eine Allophanatgruppe,

15

(B) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen,

(C) mindestens ein partiell oder vollständig alkyliertes Aminoplastharz und

20

(D) mindestens eine Verbindung, enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen;

und

25

(II) mindestens eine Komponente, enthaltend

(E) mindestens ein Polyisocyanat,

mit der Maßgabe, dass

30

- das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen in der Komponente (II) zu isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Komponente (I) 0,2:1 bis 1:0,2 und

5

- das Äquivalentverhältnis von Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen im Oligomer und/oder Polymer (A) zu den N-Methylolethergruppen oder den N-Methylol- und N-Methylolethergruppen im Aminoplastharz (C) 0,2:1 bis 1:0,2

10

beträgt.

2. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis von

15

- Isocyanatgruppen + N-Methylolethergruppen oder N-Methylol- und N-Methylolethergruppen (Vernetzungsmittelgruppen) zu

20

- isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen + Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen (Bindemittelgruppen)

bei 0,2:1 bis 1:0,2 liegt.

25

3. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis von Vernetzungsmittelgruppen zu Bindemittelgruppen 0,25:1 bis 1:0,25 beträgt.

30

4. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen in der Komponente (II) zu isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Komponente (I) 0,3:1 bis 1:0,3 beträgt.
5
5. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis von Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen im Oligomer und/oder Polymer (A) zu den N-Methylolethergruppen oder den N-
10 Methylol- und N-Methylolethergruppen im Aminoplastharz (C) 0,3:1 bis 1:0,3 beträgt.
- 15 6. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren und Polymeren (A) und (B) aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen und verzweigten und kammartig aufgebauten Polyadditionsharzen, Polykondensationsharzen sowie
20 (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt werden.
7. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyadditionsharze und Polykondensationsharze aus der Gruppe, bestehend aus Polyestern, Alkyden, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Epoxidharz-Amin-Addukten, Polyharnstoffen, Polyamiden und Polyimiden, und die (Co)Polymerisate aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat(co)polymerisaten und
25 Polyvinylestern, ausgewählt werden.
30

8. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer und/oder Polymer (A) eine untergeordnete Menge an isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthält oder enthalten.

5

9. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer und/oder Polymer (B) eine untergeordnete Menge an Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen enthält oder enthalten.

10

10. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die untergeordnete Menge bis zu 30 Äquivalent%, bezogen auf die im Oligomer und/oder Polymer (A) oder im Oligomer und/oder Polymer (B) jeweils vorhandenen Allophanatgruppen und/oder Carbamatgruppen und isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, beträgt.

15

11. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus, Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt werden.

20

12. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz (C) mit Methylgruppen und/oder n-Butylgruppen alkyliert ist.

25

13. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen der Verbindung (D) mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten.

30

14. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ("Doppelbindung") oder Kohlenstoff-Kohlenstoff -Dreifachbindung ("Dreifachbindung") ist.
5
15. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, ausgewählt werden.
10
16. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen Acrylatgruppen sind.
15
17. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat (E) in untergeordneten Mengen blockierte Isocyanatgruppen enthält.
20
18. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat (E) mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthält.
25

19. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I)

- 5 bis 30 Gew.-% (A),
5
- 5 bis 30 Gew.-% (B),
- 1 bis 10 Gew.-% (C)
- 10 - 20 bis 70 Gew.-% (D),

jeweils bezogen auf den Festkörper der Komponente (I), enthält.

20. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 19,

15 dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (II), bezogen auf den Festkörper, 50 bis 100 Gew.-% Polyisocyanat (E) enthält.

21. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 20,

20 dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) und/oder die Komponente (II) mindestens einen Zusatzstoff (F) enthält oder enthalten.

22. Verwendung des Mehrkomponentensystems gemäß einem der

25 Ansprüche 1 bis 21 zur Herstellung einer thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Mischung ("Triple-Cure-Mischung").

23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass

30 man zur Herstellung der Triple-Cure-Mischung mindestens eine Komponente (I) und mindestens eine Komponente (II) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert.

24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponente(n) (I) mit der oder den Komponente(n) (II) im Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 2:1 vermischt.

5 25. Verwendung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Triple-Cure-Mischung der Herstellung von Formteilen und Folien sowie als Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtungsmasse der Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen dient.

10

26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Formteile, Folien, Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen dem Umhüllen, dem Verpacken, dem Beschichten, dem Imprägnieren, dem Verkleben oder dem Abdichten von

15

Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, sowie Teilen hiervon, von Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon, von Möbeln, von Türen, von Fenstern sowie im Rahmen der industrielle Lackierung von Glashohlkörpern, Coils, Container und Emballagen, von mechanischen, optischen und elektrischen Bauteilen und von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, dienen.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/04 C08G18/62 C08G18/79

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 594 068 A (BASF CORP) 27 April 1994 (1994-04-27) cited in the application example 1 page 2, line 29 - line 41 page 5, line 36 -page 6, line 14	1-26
A	EP 0 915 113 A (BASF CORP) 12 May 1999 (1999-05-12) cited in the application page 2, line 52 -page 3, line 8 examples 1,2; table 1	1-26
A	DE 100 48 849 A (BASF COATINGS AG) 18 April 2002 (2002-04-18) page 2, line 64 -page 3, line 26 page 9, line 43 - line 55 claim 1; example 1	1-26

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2004

Date of mailing of the International search report

01/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/12917

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0594068	A	27-04-1994	US 5356669 A AU 659037 B2 AU 4897893 A BR 9304313 A CA 2108993 A1 CN 1085928 A , B EP 0594068 A1 JP 2680564 B2 JP 8332456 A JP 2575597 B2 JP 6210243 A KR 137438 B1 KR 137480 B1 MX 9306562 A1 US 5474811 A US 5605965 A US 5726246 A	18-10-1994 04-05-1995 19-05-1994 03-05-1994 24-04-1994 27-04-1994 27-04-1994 19-11-1997 17-12-1996 29-01-1997 02-08-1994 28-04-1998 28-04-1998 30-06-1994 12-12-1995 25-02-1997 10-03-1998
EP 0915113	A	12-05-1999	US 5907024 A US 5945499 A CA 2249705 A1 DE 69814302 D1 EP 0915113 A1 JP 2000204316 A	25-05-1999 31-08-1999 12-05-1999 12-06-2003 12-05-1999 25-07-2000
DE 10048849	A	18-04-2002	DE 10048849 A1 AU 2058102 A BR 0114161 A WO 0231071 A1 EP 1322718 A1	18-04-2002 22-04-2002 29-07-2003 18-04-2002 02-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/12917

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D175/04 C08G18/62 C08G18/79

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 594 068 A (BASF CORP) 27. April 1994 (1994-04-27) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Seite 2, Zeile 29 – Zeile 41 Seite 5, Zeile 36 –Seite 6, Zeile 14 ---	1-26
A	EP 0 915 113 A (BASF CORP) 12. Mai 1999 (1999-05-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 52 –Seite 3, Zeile 8 Beispiele 1,2; Tabelle 1 ---	1-26
A	DE 100 48 849 A (BASF COATINGS AG) 18. April 2002 (2002-04-18) Seite 2, Zeile 64 –Seite 3, Zeile 26 Seite 9, Zeile 43 – Zeile 55 Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1-26

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19. Februar 2004

01/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 03/12917

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0594068	A	27-04-1994	US 5356669 A AU 659037 B2 AU 4897893 A BR 9304313 A CA 2108993 A1 CN 1085928 A , B EP 0594068 A1 JP 2680564 B2 JP 8332456 A JP 2575597 B2 JP 6210243 A KR 137438 B1 KR 137480 B1 MX 9306562 A1 US 5474811 A US 5605965 A US 5726246 A		18-10-1994 04-05-1995 19-05-1994 03-05-1994 24-04-1994 27-04-1994 27-04-1994 19-11-1997 17-12-1996 29-01-1997 02-08-1994 28-04-1998 28-04-1998 30-06-1994 12-12-1995 25-02-1997 10-03-1998
EP 0915113	A	12-05-1999	US 5907024 A US 5945499 A CA 2249705 A1 DE 69814302 D1 EP 0915113 A1 JP 2000204316 A		25-05-1999 31-08-1999 12-05-1999 12-06-2003 12-05-1999 25-07-2000
DE 10048849	A	18-04-2002	DE 10048849 A1 AU 2058102 A BR 0114161 A WO 0231071 A1 EP 1322718 A1		18-04-2002 22-04-2002 29-07-2003 18-04-2002 02-07-2003